

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/050467

International filing date: 03 February 2005 (03.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 005 548.3  
Filing date: 04 February 2004 (04.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 April 2005 (20.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 10 2004 005 548.3  
**Anmeldetag:** 04. Februar 2004  
**Anmelder/Inhaber:** Siemens Aktiengesellschaft,  
80333 München/DE  
**Bezeichnung:** Halbleitendes Band und Verwendung davon  
**IPC:** H 01 F, C 08 J, H 05 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. März 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Schmidt C.

## Beschreibung

## Halbleitendes Band und Verwendung davon

- 5 Die Erfindung betrifft ein halbleitendes Band, insbesondere eines, das zum Potentialausgleich bei Hochspannungstransformatoren geeignet ist.

10 Bei Hochspannungstransformatoren sind die aus aufeinander gestapelten Einzelblechen bestehenden Joche mit einem isolierenden Band, das auch als Wickelband bezeichnet wird, bandagiert. Im Betrieb ergibt sich ein Potentialsprung zwischen dem elektrisch leitfähigen Joch und dem isolierenden Wickelband. Der maximale Wert der elektrischen Spannung wird von  
15 der korrespondierenden Durchschlagsfeldstärke der Luft bestimmt. Wird diese überschritten, treten Glimm- und Gleitentladungen, die die Isolierung zerstören können, auf. Das versucht man zu vermeiden, indem vor dem Bandagieren mit dem Isolierband zunächst eine halbleitende Zwischenschicht in  
20 Form eines Wickelbandes als Potentialausgleich auf das Joch aufgebracht wird.

Bekannt sind solche Bänder aus Epoxidharz, bevorzugt aus einem Epoxidharz, das erst bei erhöhter Temperatur härtet, in  
25 das Ruß eingearbeitet ist. Mit diesem Epoxidharz werden Glasgewebepänder imprägniert und daraus die Bänder hergestellt.

Der elektrische Widerstand der Bänder wird über die Menge an eingearbeitetem Ruß eingestellt. Problematisch ist jedoch,  
30 dass in dem für diese Anwendung interessanten Bereich eine kleine Zu- oder Abgabe von Ruß die Leitfähigkeit/den elektrischen Widerstand des Bandes um mehrere Zehnerpotenzen verändert. Damit wird die Zuverlässigkeit bei der Herstellung stark erschwert. Die gewünschte Leitfähigkeit liegt im Bereich  
35 reich von  $10^3$  bis  $10^6 \Omega\text{cm}$ , die bei ca. 21,5 - 23% Rußgehalt im Epoxidharz erhalten wird. Im Bereich zwischen 15% und 25% Rußgehalt fällt der spezifische elektrische Widerstand des

resultierenden Epoxidharzes von  $10^{14} \Omega\text{cm}$  auf  $10^1 \Omega\text{cm}$ , so dass es große Probleme bei der Reproduzierbarkeit der eingestellten und gewünschten Leitfähigkeit gibt.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Material für ein halbleitendes Band, das als Wickelband einsetzbar ist, zur Verfügung zu stellen, das den mechanischen Anforderungen für die Anwendung an einem Hochspannungstransformator genügt, gleichzeitig einen gut reproduzierbaren Oberflächenwiderstand im Bereich von 1 - 100 kOhm/square und eine mög-  
10 lichst geringe Streuung der elektrischen Eigenschaften entlang des Bandes hat.

- Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe wird durch die unab-  
15 hängigen und abhängigen Ansprüche, sowie durch die Beschreibung und die darin enthaltenen Beispielen angegeben und unter Schutz gestellt.

- Gegenstand der Erfindung ist ein Band aus einem Gewebematerial, welches mit einem füllstoffhaltigen Bindemittel imprägniert ist, wobei der Füllstoff im überperkoliierten Zustand im Bindemittel einen Oberflächenwiderstand im Bereich 1 - 100 kOhm/square bewirkt. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung eine Verwendung des Bandes als Wickelband in elektrischen Ma-  
20 schinen, insbesondere Hochspannungsmaschinen, Transformatoren, Drosseln und zum Potentialausgleich bei Hochspannungstransformatoren.

- Der Füllstoff wird demnach so gewählt, dass die Konzentration im überperkoliierten Zustand in der gewebeverstärkten Kunststoffmatrix mit einem elektrischen Oberflächenwiderstand im Bereich von Bereich 1 - 100 kOhm/square korrespondiert. Dadurch kann die Füllstoffzugabe auch in gewissen, für die Mas-  
30 senfertigung und im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit akzeptablen, Grenzen variieren, ohne dass der Wert des Widerstands den gewünschten und definierten Bereich verlässt.

Überperkoliert bedeutet hier, dass bei weiterer Füllstoffzugabe keine gravierende Änderung im Widerstandsverhalten auftritt, da bereits so viele Kontakte zwischen den leitfähigen Partikeln bestehen, dass sich eine weitere Konzentrationserhöhung kaum noch auf den elektrischen Widerstand auswirkt.

Vorteilhafterweise ist der Füllstoff mit einer Schicht aus einem Antimon-Zinn-Mischoxid überzogen, insbesondere mit einer Antimon dotierten Zinn-Oxid-Schicht. Durch den Antimonanteil im Mischoxid, die Schichtdicke des Mischoxids und durch die Korngröße und Form der Füllstoffe kann dessen Leitfähigkeitsniveau eingestellt werden. Es können auch Füllstoffe aus Antimon-Zinn-Oxid verwendet werden.

Insbesondere werden Beschichtungen und/oder Coatings gewählt, deren Dicke im Bereich eines nm bis einiger hundert  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt im Bereich von 5nm bis 20 $\mu\text{m}$ , oder 50nm bis 7 $\mu\text{m}$  etc... liegt.

Es kommen alle bekannten anorganischen und/oder mineralischen Füllstoffe zum Einsatz, wie Kalium-Titanat,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund), Kreide, Talk, Bariumsulfat,  $\text{SiO}_2$  (Quarz), Quarzgutmehl, Kaolin, Titandioxid, allgemein Titanate, Glimmer und ähnliches. In Frage kommen auch Füllstoffe, die vor der Beschichtung mit Antimon-Zinn-Oxid mit einer anderen Schicht, z.B.  $\text{SiO}_2$  überzogen wurden.

Bevorzugt wird der Füllstoff in einer Menge von 20 bis 50-Gew%, insbesondere bevorzugt von 22 bis 45-Gew%, bezogen auf den Feststoffanteil im Bindemittel, zugegeben.

Das Verhältnis der Antimon zur Zinn-Komponente im Mischoxid kann in weiten Grenzen variieren, in der Regel wird der Antimonanteil geringer als der Zinnanteil sein, also Antimonoxid < 50% und Zinnoxid > 50% im Mischoxid. Bevorzugt wird der Antimonanteil kleiner/gleich 30% und der Zinnanteil größer/gleich 70% sein.

Die Partikelgröße des Füllstoffs liegt bevorzugt im Bereich (durchschnittliche Partikelgröße  $<15\text{ }\mu\text{m}$ ). Die Partikelform des Füllstoffes ist bevorzugt splittrig und/oder plättchenförmig und/oder whiskerförmig.

Nach der Erfindung kann jedoch der beschichtete Füllstoff und die Beschichtung beliebig gewählt werden.

Die mit Antimon dotierte Zinn-Oxid-Schicht wird vorteilhaft-  
erweise entweder durch Beschichtung der Füllstoffe mit einer  
organischen Antimon-Zinn-Verbindung, die anschließend ther-  
misch calciniert wird oder durch Einbringen einer hydroli-  
sierbaren Antimon- und Zinnverbindung in eine wässrige Füll-  
stoffdispersion auf den Füllstoff aufgebracht. Die so be-  
schichteten Füllstoffe sind kommerziell erhältlich.

Als Gewebematerial kommen sowohl Glasgewebe als auch Gewebe  
aus organischen Fasern in Betracht. Üblicherweise werden or-  
ganische Gewebe aus Aramidfasern und/oder Polyesterfasern  
verwendet. Soweit sie mit den Anforderungen an Isoliermateri-  
alien für z.B. Hochspannungstransformatoren kompatibel sind,  
lassen sich auch andere organische Gewebetypen, beispielswei-  
se auf Basis von Polypropylen und/oder fluorierten Polymeren,  
einsetzen. Um beispielsweise bei der Verwendung des Bandes  
als Wickelband den Auftrag auf die Wicklung möglichst gering  
zu halten, werden üblicherweise Gewebetypen mit einem Flä-  
chengewicht von 30 bis 1000 g/m<sup>2</sup> eingesetzt.

Als Bindemittel kommen prinzipiell verschiedenste Reaktions-  
harze infrage, wie beispielsweise Alkydharze, Polyesterharze,  
Siliconharze und Imidharze. Aufgrund ihres ausgewogenen Ei-  
genschaftsprofils hinsichtlich dielektrischer Eigenschaften,  
Temperaturstabilität und Verarbeitungsverhalten sowie der gu-  
ten Verträglichkeit mit dem Isoliersystem haben sich jedoch  
Epoxidharze bewährt. Insbesondere haben sich aber aromatische  
Glycidylether bewährt. Als Härter und/oder Beschleuniger wer-

den bei Bändern bevorzugt aminische Verbindungen eingesetzt. Zur problemlosen Verarbeitung ist eine gewisse Flexibilität der noch nicht ausgehärteten Bänder notwendig, um sie ohne Falten- und Taschenbildung auf die Unterlage wickeln zu können. Vorteilhaft ist zudem eine leichte Eigenklebrigkeit, um ohne die zusätzliche Fixierung mit Klebebändern arbeiten zu können.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen halbleitenden Bänder erfolgt nach den für die Herstellung von Isolierbänder üblichen Verfahren. Dabei kommen Lösungen der Bindemittel zum Einsatz, in denen der halbleitende Füllstoff dispergiert ist. Durch die Konzentration des Bindemittels und des Füllstoffs in der Lösung wird die Viskosität und damit der Auftrag auf das Gewebematerial bestimmt. Die Gewebematerialien werden als mehr oder weniger breite Bänder entweder durch die Lösung gezogen und/oder damit besprüht. Danach passiert das Band eine horizontale oder vertikale Trockenstrecke bei erhöhter Temperatur und/oder im Gasstrom, um das Lösungsmittel abzuziehen. Anschließend wird das Band aufgewickelt.

Die hier beschriebenen erfindungsgemäßen halbleitenden Bänder können in der Fertigung von Hochspannungstransformatoren als Potentialausgleich eingesetzt werden. Ebenso können diese aber auch ganz allgemein in elektrischen Maschinen, insbesondere Hochspannungsmaschinen, Transformatoren und Drosseln eingesetzt werden, wenn zum Potentialausgleich halbleitende Schichten mit einem definierten Oberflächenwiderstand im Bereich zwischen 1 und 100 k $\Omega$ /square eingesetzt werden sollen.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele verdeutlicht:

#### Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Bänder

Zur Imprägnierung des Bandes wird ein Gewebeband als Trägermaterial mit definierter Geschwindigkeit durch einen mit dem Imprägnierharz gefüllten Behälter gezogen. Der Imprägnier-

harzvorrat wird vor und während der Versuchsdurchführung kontinuierlich gerührt, um ein Absetzen des leitfähigen Füllstoffs zu verhindern. Nach der Imprägnierung wird das Glimmschutzband durch einen Trockenturm mit 4 voneinander unabhängig regulierbaren Heizzonen geführt. In den angeführten Beispielen wurde mit folgenden Trockenbedingungen gearbeitet:  $\delta_1=90^\circ\text{C}$ ,  $\delta_2=140^\circ\text{C}$ ,  $\delta_3=110^\circ\text{C}$ ,  $\delta_4=70^\circ\text{C}$ , Bandgeschwindigkeit: 20 cm/min.

## 10 Beispiele 1 - 6

In den Beispielen 1 - 6 wurden mit Antimon-Zinn-Oxid gecoaterter Glimmer als elektrisch leitfähiger Füllstoff eingesetzt. Die Zusammensetzung der Bindemittel ist in Tabelle 2 zusammengefasst. Zur Erläuterung sind in Tabelle 1 die Bedeutung der Symbole angegeben. Als Gewebematerial wurde ein Glasgewebeband (Breite 50mm, Dicke 0,2mm, Flächengewicht ca. 200g/m<sup>2</sup>) verwendet. Die Herstellung erfolgte analog der oben beschriebenen Vorschrift. Zu erkennen ist der Einfluss des Füllstoffgehaltes auf den elektrischen Widerstand der Bänder (Beispiele 1-5), sowie die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse (Beispiel 1,6). Die in Klammern angegebenen Werte geben die Messergebnisse an verschiedenen Stellen des Bandes wieder und zeigen die geringe Streuung.



Tabelle 1:

Komponente	Kürzel
Epoxy-Novolack	EP 1
Ep-Wert: 5,56 mol/kg; Viskosität bei 80°C: 1500 mPas	
Ethylmethyleketon	MEK
Dimethylformamid	DMF
Dicyandiamid	DICY
2-Methylimidazol	2 MI
mit Antimon dotiertem Zinnoxid beschichteter Glimmer	F 1
Dichte: 3,6 g/cm <sup>3</sup> , Teilchengröße < 15 µm (Laserbeugung), Masseverhältnis Glimmer / Mischoxid: ca. 1:1, Masseverhältnis Sb / Sn: 15 / 85	

Tabelle 2:

Bei- spiel	EP 1 MT	MEK MT	DMF MT	2-MI MT	DICY MT	F.1 MT	Füllstoff- Anteil % <sup>1)</sup>	Widerstand kOhm/square
1	100	30	20	0,1	5	50	32,3	<b>17,5</b> (16,1;18,8;17,2;18,1;17,3)
2	100	35	20	0,1	6	55	34,2	<b>8,7</b> (7,5; 8,3; 9,4; 9,6; 8,7)
3	100	50	20	0,1	5	75	41,7	<b>1,2</b> (1,0; 1,2, 1,2 1,3; 1,3)
4	100	30	20	0,1	5	30	22,2	<b>90,5</b> (87,3; 91,0; 93,6; 89,5; 91,1)
5	100	30	20	0,1	5	45	30,0	<b>50,1</b> (47,5; 49,6; 51,1 52,5; 49,8)
6	100	30	20	0,1	5	50	32,3	<b>15,5</b> (16,1; 14,3; 14,8; 15,1; 17,2)

5 <sup>1)</sup> Gew. % bezogen auf Feststoffe im Bindemittel

Der Widerstand der Bänder wird an einem 50mm breiten Band auf 50 mm Länge gemessen.

Die Prüflinge (5 Stück/Formulierung) werden jeweils mit zwei 10mm breiten und 50 mm langen Leitsilberelektroden versehen, die in 50 mm Abstand parallel zueinander aufgetragen werden. Die Leitsilberelektroden werden mittels Krokodilklemmen kontaktiert und der jeweilige Oberflächenwiderstand mit einem Multimeter (Messspannung < 10V) gemessen.

Vor der Prüfung werden die Bänder in einem Laborofen 5 Stunden bei 130°C ausgehärtet.

10

Wie die Wiederholung des Beispiels 1 als Beispiel 6 zeigt, kann von einer zufrieden stellenden Reproduzierbarkeit der elektrischen Bändeigenschaften ausgegangen werden. Ebenso ist eine nur geringe Streuung der elektrischen Bändeigenschaften entlang des Bandes zu erkennen.

15

Patentansprüche

1. Band aus einem Gewebematerial, welches mit einem füll-  
stoffhaltigen Bindemittel imprägniert ist, wobei der Füll-  
stoff im überperkoliierten Zustand im Bindemittel einen Ober-  
flächenwiderstand im Bereich 1 - 100 kOhm/square bewirkt.
2. Band nach Anspruch 1, wobei der Füllstoff mit einer  
Schicht aus einem Antimon-Zinn Mischoxid überzogen ist.
3. Band nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem die Dicke  
der Beschichtung des Füllstoffs im Bereich eines nm bis eini-  
ger hundert  $\mu\text{m}$  liegt.
4. Band nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der  
Füllstoff ausgewählt ist aus folgender Gruppe: Kalium-  
Titanat,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund), Kreide, Talk, Bariumsulfat,  $\text{SiO}_2$   
(Quarz), Quarzgutmehl, Kaolin, Titandioxid, Titanate  
und/oder Glimmer.
5. Verwendung des Bandes nach einem der vorstehenden Ansprü-  
che in elektrischen Maschinen, Hochspannungsmaschinen, Trans-  
formatoren, Drosseln und/oder zum Potentialausgleich bei  
Hochspannungstransformatoren.

Zusammenfassung

Halbleitendes Band und Verwendung davon

- 5 Die Erfindung betrifft ein halbleitendes Wickelband, insbesondere eines, das zum Potentialausgleich bei Hochspannungstransformatoren geeignet ist. Der Füllstoff wird so gewählt, dass bei seiner Sättigungskonzentration im Bindemittel ein halbleitendes Band erhalten wird. So werden, im Hinblick auf
- 10 ihren spezifischen Widerstand gut reproduzierbare Bänder erhalten.